

5. MAR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/037867 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 2/44, 2/22,  
D21H 17/17, D06M 13/13, C14C 9/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011145

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Oktober 2003 (09.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 48 879.7 18. Oktober 2002 (18.10.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DYLLICK-BREN-  
ZINGER, Rainer [DE/DE]; Carl-Goerdeler-Str.  
16, 67346 Speyer (DE). Ettl, Roland [DE/DE];  
Fritz-Haber-Str. 3b, 67454 Hassloch (DE). TIARKS,  
Franca [DE/DE]; Georg-Büchner-Str. 17, 67061 Lud-  
wigshafen (DE).

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS CONTAINING ALKYLDIKETENES, METHODS FOR THE PRODUCTION  
THEREOF, AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: ALKYLDIKETENE ENTHALTENDE WÄSSRIGE POLYMERDISPERSIONEN, VERFAHREN ZU IHRER  
HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to aqueous polymer dispersions, which contain alkyldiketenes and which can be obtained by  
the miniemulsion polymerization of hydrophobic monoethylenically unsaturated monomers in the presence of alkyldiketenes, to  
methods for producing polymer dispersions of this type, and to the use of the dispersions obtainable in such a manner as sizing  
agents for paper and as waterproofing agents for leather, natural and/or synthetic fibers and textiles.

(57) Zusammenfassung: Alkyldiketene enthaltende wäßrige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Miniemulsionspolyme-  
risation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketenen, Verfahren zur Herstellung  
solcher Polymerdispersionen, und Verwendung der so erhältlichen Dispersionen als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobie-  
rungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien.

WO 2004/037867 A1

Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung durch Emulgieren von Alkyldiketenen in Wasser in Gegenwart von Monomeren  
10 und Stabilisatoren unter Einwirkung von Scherkräften und Polymerisation der so hergestellten Miniemulsionen und Verwendung der so erhältlichen wässrigen Alkyldiketendispersionen als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien.

15 Wässrige Alkyldiketendispersionen und Verfahren zu ihrer Herstellung durch Emulgieren von geschmolzenen Alkyldiketenen in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke und einem anionischen Dispergiermittel als Stabilisator unter Einwirkung von Scherkräften sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3,223,544.

Aus der WO-A-94/05855 sind Papierleimungsmittelmischungen bekannt, die erhältlich sind durch Mischen einer wässrigen Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit feinteiligen, wässrigen Polymerdispersionen, die Leimungsmittel für  
25 Papier sind, und Emulgieren von Alkyldiketenen in dieser Mischung bei Temperaturen von mindestens 70°C.

Aus der WO-A-96/31650 sind Mischungen von Papierleimungsmitteln  
30 aus wässrigen Dispersionen von Alkyldiketenen und feinteiligen, wässrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, bekannt. Die Alkyldiketene werden in Gegenwart von kationischer Stärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew.-% als Stabilisator in Wasser emulgiert. Die Polymer-  
35 dispersionen werden beispielsweise durch Copolymerisieren von (a) Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, (b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern von einwertigen gesättigten C3- bis C8-Alkoholen und gegebenenfalls (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Radikale bildenden In-  
40 itiatoren nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wässrigen Lösung einer abgebauten Stärke als Schutzkolloid hergestellt.

Aus der WO-A-00/23651 sind wässrige, anionisch eingestellte Leimungsmitteldispersionen bekannt, die beispielsweise durch Disper-  
45 gieren von Alkyldiketenen in Gegenwart von anionischen

## 2

Dispergiermitteln als alleinigem Stabilisator in Wasser erhältlich sind.

Die Teilchengrößen der Alkyldiketene in den bekannten wässrigen Alkyldiketendispersionen betragen beispielsweise 0,5 bis 5 µm.

Außerdem ist die Herstellung von Miniemulsionen bekannt. Hierunter werden besonders feinteilige Emulsionen von hydrophoben Monomeren in Wasser verstanden. Die Teilchengröße der in der wässrigen Phase emulgierten Monomeren liegt im Nanometer-Bereich, z.B. bei 5 bis 500 nm. Um beispielsweise eine Miniemulsion von Styrol in Wasser herzustellen, läßt man zur Homogenisierung auf eine Mischung aus Styrol, einem oberflächenaktiven Mittel wie Natriumdodecylsulfat und einem hydrophoben Bestandteil wie Hexadecan oder Olivenöl, Ultraschall einwirken. Man erhält auf diese Weise stabile Miniemulsionen von Styrol und Hydrophob in Wasser mit einem mittleren Teilchendurchmesser der emulgierten Ölphase von beispielsweise 78 bis 102 nm, vgl. K. Landfester, Macromol. Rapid Commun. Vol. 22, 896 - 936 (2001). Diese Emulsionen können im Idealfall unter Erhalt der Teilchengröße der emulgierten Monomertropfchen zu Polymerlatices polymerisiert werden. Bei der Miniemulsionspolymerisation ist es möglich, wasserunlösliche Verbindungen wie Alkydharze oder Pigmente in die entstehenden Latices einzuarbeiten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Leimungsmitteldispersionen auf Basis von Alkyldiketen zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus soll die Haftung von Tonern auf Papieren verbessert werden, die mit solchen Dispersionen geleimt wurden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketenen.

Solche Polymerdispersionen sind erhältlich durch Emulgieren einer organischen Phase, die

- 40 - mindestens ein Alkyldiketen und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierv Verfahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm, wobei minde-

stens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und Polymerisieren der Monomeren der Miniemulsion.

5

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, wobei man die Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketen durchführt.

10 Hierbei geht man beispielsweise so vor, dass man eine organische Phase, die

- mindestens ein Alkyldiketen und
  - mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes
- 15 Monomer

gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierv Verfahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der

20 emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emulgiert, wobei mindestens eine der beiden Phasen vor der Emulgierung zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und die Monomeren der Miniemulsion anschließend

25 polymerisiert.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polymerdispersionen sind dadurch erhältlich, dass man eine organische Phase einsetzt, die aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder

30 einer Dispersion besteht, die

- mindestens ein C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketen,
  - mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten
- 35 Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, bevorzugt von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Vinylether von C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkoholen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylacrylate, Acrylnitril und Methacrylnitril, und
- 40 - mindestens einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen

enthält, in der wässrigen Phase unter Bildung einer Miniemulsion

45 emulgiert und sie anschließend Polymerisationsbedingungen unterwirft, um die darin emulgierten Monomeren zu polymerisieren. Besonders bevorzugt sind solche Alkyldiketene enthaltende wässrige

Dispersionen, bei deren Herstellung man als organische Phase von einer Lösung ausgeht, die

- Stearyldiketen, Palmityldiketen und/oder Behenyldiketen,
  - 5 - Styrol, n-Butylacrylat, sec.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylacetat und
  - Hexadecan, Olivenöl, Polystyrol mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Siloxane mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000,
  - 10 Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Behenylalkohol, ein C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylacrylat, ein Vinylester einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäure und/oder ein Vinylether eines C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkohols
- 15 enthält. Von besonderem Interesse sind dabei solche Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen, bei deren Herstellung als organische Phase eine Lösung eingesetzt wird, die
- Stearyldiketen und/oder Palmityldiketen und
  - 20 - Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril

enthält.

- 25 Von Interesse sind außerdem Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen, zu deren Herstellung man von einer organischen Phase ausgeht, die zusätzlich hydrophile Monomere in einer solchen Menge enthält, dass die entstehenden Copolymerisate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine Lös-
- 30 lichkeit von höchstens 100 g/l, bevorzugt von höchstens 50 g/l, besonders bevorzugt von höchstens 10 g/l und insbesondere höchstens 1 g/l haben. Als hydrophile Monomere verwendet man dabei beispielsweise mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen,
- 35 Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Vinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat und/oder Maleinsäureanhydrid. Bevorzugt eingesetzte hydrophile Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und 2-Acryl-
- 40 amido-2-methylpropansulfonsäure.

Ebenfalls erfindungsgemäße Polymerdispersionen sind solche, die erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren gegebenenfalls zusätzlich

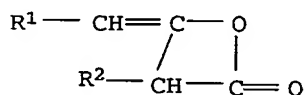
45 in Gegenwart von mindestens einem wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharid.

## 5

Solche Alkyldiketene enthaltende wässrigen Polymerdispersionen sind erhältlich durch Mischen der Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung, die mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polysaccharid enthält, und Polymerisieren der Monomeren 5 der Miniemulsion in Gegenwart des wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids.

Alkyldiketene sind bekannte Verbindungen. Sie werden beispielsweise aus Carbonsäurechloriden durch Chlorwasserstoffabspaltung 10 mit tertiären Aminen hergestellt. C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketene werden beispielsweise in der zum Stand der Technik genannten WO-A-96/31650, Seite 3, Zeilen 31 bis 46, beschrieben. Die Alkyldiketene können beispielsweise mit Hilfe folgender Formel beschrieben werden:

15



20 in der die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl stehen. Von besonderem technischen Interesse sind Stearyldiketen, Palmityldiketen und Behenyldiketen.

Die Miniemulsionspolymerisation ist beispielsweise in der eingangs genannten Literaturstelle Macromol. Rapid Commun., Vol. 22, 25 896 bis 933 (2001) ausführlich beschrieben. Das wesentliche Merkmal dieses Polymerisationsverfahrens besteht darin, dass man eine organische Phase besonders feinteilig in einer wässrigen Phase verteilt, die ein oberflächenaktives Mittel zur Stabilisierung 30 der Emulsion enthält. Der mittlere Teilchendurchmesser der in der wässrigen Phase emulgierten Teilchen liegt beispielsweise in dem Bereich von 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm und insbesondere bei 50 bis 100 nm. Selbstverständlich kann der mittlere Teilchendurchmesser der in der wässrigen Phase emulgierten Teilchen auch kleiner als 100 nm sein, jedoch nicht kleiner als 35 10 nm. Bei der Miniemulsionspolymerisation ändert sich die Teilchengröße der emulgierten Teilchen bzw. Tröpfchen während der Polymerisation im Idealfall praktisch nicht, so dass die mittlere Teilchengröße der Polymeren, die in den wässrigen Polymerdispersionen vorliegen, ebenfalls in dem für die emulgierte 40 organische Phase angegebenen Bereich liegt. Neben der reinen Miniemulsionspolymerisation wird in der Praxis als Konkurrenzreaktion auch eine Emulsionspolymerisation beobachtet. Die Molmassen der Polymeren sind ähnlich wie die bei der Emulsionspolymerisation im Bereich von 0,3 bis 10 Mio. Dalton.

Derart kleine Teilchengrößen von höchstens 500 nm erreicht man, wenn man die zur Herstellung der Emulsion eingesetzte organische Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierv Verfahren emulgiert. Solche Verfahren sind bekannt. Sie werden beispielsweise ausführlich beschrieben von H. Schubert et al., in Mischen und Rühren - Grundlagen und moderne Verfahren für die Praxis, VDI-Tagung, 23./24.11.1988, Baden-Baden, unter Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Emulgiertechnik. Bei den mechanischen Emulgierv Verfahren werden als Apparaturen beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren, Ultraschall erzeugende Vorrichtungen, Microfluidizer, Rotor-Stator-Apparate, Taylor-Reaktoren, Cuette-Zellen, Strahldüsen und mit Membrantechnik arbeitende Apparaturen eingesetzt. Das wesentliche Prinzip dieser Vorrichtungen beruht darauf, dass in ihnen kurzfristig hohe Scherfelder aufgebaut werden. Das Emulgieren der organischen Phase in der wässrigen Phase erfolgt vorzugsweise mit Hilfe von Ultraschall erzeugenden Vorrichtungen oder mit Hilfe von Hochdruckhomogenisatoren.

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere, die nach Art einer Miniemulsionspolymerisation polymerisiert werden können, sind beispielsweise Monomere aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>- Carbonsäuren, bevorzugt von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Vinylether von C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkoholen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylacrylate, Acrylnitril und Methacrylnitril. Bevorzugt verwendete Monomere aus dieser Gruppe sind Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat und Acrylnitril oder Mischungen dieser Monomeren.

Die hydrophoben Monomeren können zur Modifizierung der Eigenschaften der entstehenden Minipolymerdispersionen gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an hydrophilen Monomeren eingesetzt werden. Die hydrophilen Monomeren werden jedoch höchstens in einer solchen Menge eingesetzt, dass die entstehenden Copolymerisate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine Löslichkeit von höchstens 50 g/l, bevorzugt von höchstens 10 g/l, insbesondere 1 g/l haben. Geeignete hydrophile Verbindungen gehören beispielsweise zu der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und/oder Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfon-

säure, Vinylsulfonsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure.

- Die hydrophoben Monomeren können auch gegebenenfalls zusammen mit
- 5 Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, z.B. Divinylbenzol, Butadien, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, Hexandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Diallylether, Triallylamin
- 10 und/oder Allylacrylat. Diese Verbindungen werden bekanntermaßen als Vernetzer bei Polymerisationsreaktionen verwendet. Sie führen auch bei der Miniemulsionspolymerisation zu einer Vernetzung der aus den obengenannten hydrophoben Monomeren und den gegebenenfalls eingesetzten hydrophilen Monomeren entstehenden Polymerisate.
- 15 Falls Vernetzer mitverwendet werden, so beträgt die Menge an Vernetzer beispielsweise 0,001 bis 15, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Die Vernetzer können je nach Löslichkeit zu der wässrigen oder der
- 20 organischen Phase auf einmal, portionsweise oder in Zulauffahrweise dosiert werden. Man kann sie auch der Miniemulsion während der Herstellung, vor oder während der Polymerisation zusetzen.

- Eine weitere Variation der Eigenschaften der Polymeren kann da-
- 25 durch erzielt werden, dass man die Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart von Reglern durchführt. Dazu gibt man vorzugsweise zur organischen Phase vor der Emulgierung oder zur Miniemulsion zu Beginn der Polymerisation oder während der Polymerisation mindestens einen Regler auf einmal, in Portionen oder in Zulauffahr-
- 30 weise zu. Falls Regler eingesetzt werden, betragen die Mengen beispielsweise 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren.

- Um eine Miniemulsion zu stabilisieren, verwendet man bei der Her-
- 35 stellung dieser Emulsionen gegebenenfalls eine nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung, z.B. einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen  $M_w < 10000$ , Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen. Beispiele für solche Stabilisatoren sind Hexadecan,
- 40 Olivenöl, Polystyrol mit einer Molmasse  $M_w$  von 500 bis 5000, Siloxane mit einer Molmasse  $M_w$  von 500 bis 5000, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol und/oder Behenylalkohol. Man kann auch ein wasserunlösliches Monomer wie beispielsweise ein Vinyl-
- ester einer  $C_{12}$ - bis  $C_{22}$ -Carbonsäure, ein Vinylether eines  $C_{12}$ - bis
- 45  $C_{30}$ -Alkohols und/oder ein  $C_{12}$ - bis  $C_{22}$ -Alkylacrylat verwenden.



Die organische Phase, die zur Herstellung der Miniemulsionen in der wässrigen Phase emulgiert wird, enthält beispielsweise 45 bis 95, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls andere Monomere sowie 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines Alkyldiketens. Falls erforderlich, kann die organische Phase 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% einer nichtpolymerisierbaren hydrophoben Verbindung oder eines wasserunlöslichen Monomeren enthalten.

10 Die wässrige Phase, die zur Herstellung der Miniemulsionen eingesetzt wird, besteht aus Wasser und enthält gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel, das die bei der Emulsion der organischen Phase in der wässrigen Phase gebildeten feinteiligen 15 Monomertröpfchen stabilisiert. Das oberflächenaktive Mittel ist beispielsweise in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% in der wässrigen Phase, der organischen oder in beiden Phasen vorhanden. Es wird vorzugsweise vor 20 dem Emulgieren zur wässrigen Phase zugegeben. Man kann prinzipiell alle oberflächenaktiven Mittel verwenden. Bevorzugt eingesetzte oberflächenaktive Mittel sind anionische Verbindungen. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel sind Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylsulfat, Natriumhexadecylsulfat, Natriumdiisooctyl- 25 sulfosuccinat und/oder Additionsprodukte von 15 bis 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohols.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynären 30 Mischung und/oder einer Dispersion, die

- mindestens ein C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketen und
- mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten 35 Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril.

Falls die Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketen nicht vollständig miteinander mischbar sind, entstehen binäre, ternäre oder 40 polynäre Mischungen oder Dispersionen, die dann in der wässrigen Phase emulgiert werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die organische Phase außer hydrophoben noch hydrophile Monomere enthält. Besonders bevorzugt wird eine Verfahrensweise, bei der 45 die organische Phase aus einer Lösung besteht, die

- Stearyldiketen und/oder Palmyldiketen und

- Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril

enthält.

5

Die Polymerisation kann außerdem in Gegenwart mindestens eines Polysaccharids durchgeführt werden. Die in Betracht kommenden Polysaccharide sind wasserlöslich oder wasserquellbar. Sie werden beispielsweise beschrieben in Römpp, Chemie Lexikon 9. Auflage, 10 Band 5, Seite 3569 oder in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2 Kapitel IV Umwandlung von Cellulose und Stärke von E. Husemann und R. Werner Seiten 862 - 915 und in Ullmanns Encyclopedia for Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band 28, Seiten 533 ff unter Polysaccharides.

15

Geeignet sind beispielsweise alle Arten von Stärken, z.B. sowohl Amylose als auch Amylopektin, native Stärken, hydrophob oder hydrophil modifizierte Stärken, anionische Stärken, kationisch modifizierte Stärken, abgebaute Stärken, wobei der Stärkeabbau 20 beispielsweise oxidativ, thermisch, hydrolytisch oder enzymatisch vorgenommen werden kann und wobei für den Stärkeabbau als Stärke sowohl native als auch modifizierte Stärken eingesetzt werden können, Dextrine, vernetzte, wasserlösliche Stärken, die wasserquellbar sind, werden beispielsweise beschrieben in Ullmanns 25 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band 33, vgl. Stärke, Seiten 735 - 737.

Übliche Vernetzer für die Herstellung solcher Stärken sind z.B.  $\text{POCl}_3$ , Epichlorhydrin und gemischte Anhydride. Weitere Beispiele 30 für Polysaccharide sind Glykogene, Inuline, Chitine, Chitosane, Pektine, wasserlösliche Cellulosederivate wie Carboxialkylcellulosen, Cellulosesulfat, Cellulosephosphorsäureester, Celluloseformiat und Hydroxiethylcellulosen, Hemicellulosen wie Xylane, Mannane, Galactane, Glycoproteine und Mucopolysaccharide.

35

Vorzugsweise setzt man native, wasserlösliche Stärken ein, die beispielsweise mit Hilfe eines Stärkeaufschlusses in eine wasserlösliche Form überführt werden können sowie anionisch modifizierte Stärken wie oxidierte Kartoffelstärke. Besonders bevorzugt 40 werden anionisch modifizierte Stärken, die einem Molekulargewichtsabbau unterworfen wurden. Der Molekulargewichtsabbau der Stärken wird vorzugsweise enzymatisch durchgeführt. Die mittlere Molmasse der abgebauten Stärken beträgt beispielsweise 500 bis 100 000, vorzugsweise 1000 bis 30 000. Die abgebauten Stärken haben 45 beispielsweise eine intrinsische Viskosität  $[\eta]$  von 0,04 bis

0,5 dl/g. Solche Stärken werden beispielsweise in der EP-B-0 257 412 und in der EP-B-0 276 770 beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Alkyldiketene enthaltenden  
5 Polymerdispersionen kann in Gegenwart eines wasserlöslichen oder  
wasserquellbaren Polysaccharids erfolgen. Es kann beispielsweise  
in einer wässrigen Lösung - gegebenenfalls zusammen mit minde-  
stens einem Polymerisationsinitiator - vorgelegt und auf eine  
Temperatur erhitzt werden, bei der die Polymerisation der Monome-  
10 ren erfolgt, z.B. bei 50 bis 100°C. Zu dieser Lösung gibt man dann  
die Miniemulsion, so dass die in der Miniemulsion enthaltenen Mo-  
nomeren polymerisieren. Man kann jedoch auch so verfahren, dass  
man die Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines wasserlösli-  
chen Polysaccharids herstellt und die Miniemulsion dann der  
15 Polymerisation unterwirft, indem man sie auf eine Temperatur er-  
hitzt, bei der die darin enthaltenen oder nachträglich zugesetz-  
ten Polymerisationsinitiatoren freie Radikale bilden. Bei dieser  
Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die  
organische Phase

20

- mindestens ein Alkyldiketen und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes  
Monomer

25 gelöst, wird dann in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels  
in einer wässrigen Phase, die mindestens ein wasserlösliches und/  
oder wasserquellbares Polysaccharid enthält, mit Hilfe mechani-  
scher Emulgiervorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit  
einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höch-  
30 stens 500 nm emulgiert und anschließend polymerisiert man die Mo-  
nomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines  
Polymerisationsinitiators.

Vorzugsweise wird die Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung ge-  
35 mischt, die eine abgebaute Stärke enthält und darin  
polymerisiert. Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der  
man die Miniemulsion kontinuierlich oder portionsweise mit der  
wässrigen Lösung eines Polysaccharids mischt und darin  
polymerisiert. In Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Poly-  
40 merisationsinitiatoren kann man die Polymerisation z.B. in dem  
Temperaturbereich von 0 bis 130°C durchführen, wobei man bei Tem-  
peraturen, die oberhalb des Siedepunktes des Reaktionsgemisches  
liegen, unter erhöhtem Druck polymerisiert, beispielsweise bei  
Drücken bis zu 25 bar. In den meisten Fällen führt man die  
45 Polymerisation in dem Bereich von 30 bis 100°C durch. Um die  
erfindungsgemäßen Polymerdispersionen herzustellen, verfährt man  
beispielsweise so, dass man zu einer auf beispielsweise 50 bis

## 11

100°C erwärmten wässrigen Lösung eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids, die gegebenenfalls mindestens einen Polymerisationsinitiator enthält, die Miniemulsion kontinuierlich oder portionsweise mit einer Geschwindigkeit dosiert, 5 dass man die Temperatur des Reaktionsgemisches kontrollieren kann, indem man die Polymerisationswärme durch Kühlen abführt. Die Zugabe der Miniemulsion erfolgt dabei nach Maßgabe des Fortschritts der Polymerisation. Als wasserlösliches Polysaccharid verwendet man vorzugsweise eine abgebaute Stärke.

10

Die wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharide sind in den erfindungsgemäßen Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen in Mengen von beispielsweise 10 bis 100, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 15 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% enthalten. Die erfindungsgemäßen Dispersionen haben einen Polymergehalt von vorzugsweise 20 bis 60, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% und enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Alkyldiketens.

20

Um die Polymerisation zu initiieren, gibt man meistens vor dem Emulgieren der organischen Phase in die wässrige Phase einen Initiator zu einer der beiden Phasen oder auch zu beiden Phasen. Wenn man einen Initiator zur organischen Phase gibt, verwendet 25 man vorzugsweise solche Initiatoren, die sich in der organischen Phase lösen, z.B. Lauroylperoxid. Die Auswahl der Initiatoren richtet sich nach der optimalen Polymerisationstemperatur. Bevorzugt wird jedoch die Zugabe von Initiatoren zur wässrigen Phase. Hierfür verwendet man in der Regel wasserlösliche Starter, z.B. 30 Wasserstoffperoxid oder Redoxsysteme, vorzugsweise aus Wasserstoffperoxid und einem Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Aceton-Bisulfit-Addukte oder Natriumsulfit. Die Menge an Initiatoren, die jeweils in einer der beiden oder in beiden Phasen eingesetzt wird, beträgt beispielsweise 0,05 bis 35 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Die Teilchengröße der dispergierten Polymeren und der dispergierten Alkyldiketene in den erfindungsgemäßen Dispersionen beträgt 40 beispielsweise 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm und liegt meistens in dem Bereich von 50 bis 100 nm. Selbstverständlich kann die Teilchengröße der dispergierten Polymeren und der dispergierten Alkyldiketene in den erfindungsgemäßen Dispersionen auch kleiner 100 nm sein, jedoch nicht kleiner als 10 nm.

45

- Die erfindungsgemäßen Alkyldiketene enthaltenden Dispersionen werden als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien verwendet. Sie können sowohl bei der Masseleimung von Papier als auch bei der Oberflächenleimung von Papier eingesetzt werden. Hierbei können jeweils die bei der Papierherstellung üblichen Prozeßchemikalien wie Verfestiger, Retentionsmittel, Entwässerungsmittel, Biozide oder Farbstoffe, mitverwendet werden. Man kann mit den erfindungsgemäßen Dispersionen sämtliche Papiersorten und Papierprodukte wie Karton, leimen. Bevorzugtes Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Dispersionen ist die Oberflächenleimung von Papier und Papierprodukten. Die damit geleimten Papiere haben gegenüber den Papieren, die allein mit herkömmlichen Alkyldiketendispersionen geleimt wurden, den Vorteil, dass sie eine ausgezeichnete Haftung für Toner auf Papieren haben, die für die Herstellung von Kopien in Kopiergeräten eingesetzt werden. Da Toner hervorragend auf diesen Papieren haften, können die Papiere auch mit Vorteil in Laserdruckern verwendet werden.
- 20 Die dispergierten Polymere und dispergierten Alkyldiketene können in den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen in den unterschiedlichsten Morphologien vorkommen (Figur 1, weiß: Polymer, Schwarz: Alkyldiketen enthaltende Phase).
- 25 Beispielsweise ist eine völlige Trennung der dispergierten Polymere und der dispergierten Alkyldiketen enthaltenden Teilchen möglich (Figur 1a). Die dispergierten Teilchen können aber auch miteinander in Wechselwirkung getreten sein. Beispielsweise kann eine Kern-Schale-Struktur vorliegen, in der entweder das Polymer oder die Alkyldiketen-enthaltende Phase den Kern und jeweils die andere Phase die Schale der Partikel bildet (Figur 1b). Ebenso ist die vollständige Lösung des Polymers in der Alkyldiketen enthaltenden Phase bzw. umgekehrt möglich (Figur 1c). Eine Dömanen-Struktur ist ebenfalls denkbar, in der eine der beiden Phasen, also Polymer oder Alkyldiketen enthaltende Phase, als kontinuierliche Phase vorliegt, und Teilchen der jeweils andere Phase als Domäne darin (Figur 1d). Analog dazu ist eine Struktur zu sehen, in der eine der beiden Phasen als kontinuierliche Phase vorliegt, während sich Teilchen der jeweils anderen Phase außerhalb an der Phasengrenzfläche bilden (Figur 1e). Ebenfalls möglich ist eine Struktur, in der sich die Teilchen der jeweils anderen Phase als Domänen nahe der Grenzfläche befinden (Figur. 1f). Selbstverständlich sind auch Kombinationen möglich, z. B. können sich Teilchen der jeweils anderen Phase noch als Domäne innerhalb der kontinuierlichen Phase als auch schon außerhalb an der Phasengrenzfläche befinden (Figur 1g).

## 13

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

- 5 Die Bestimmung des Leimungsgrades erfolgte nach Cobb 60 gemäß DIN EN 20 535. Der HST-Wert wurde nach dem Hercules Sizing Test gemäß Tappi Norm T 530 ermittelt. Die Tintenschwimmzeit wurde gemäß DIN 53 126 mit einer Papierprüftinte blau durchgeführt.
- 10 Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen der Polymerdispersionen wurde sowohl durch Fraunhofer-Beugung mit einem Coulter Gerät vom Typ LS 230 mit einem small volume module, es sei denn ein anderes Gerät wird in den Beispielen genannt, als auch durch Elektronen-Mikroskopie bestimmt. Die Coulter-Messungen
- 15 wurden grundsätzlich in ca. 1 %igen wässrigen Zubereitungen gemessen.

Die Tonerhaftung auf Papieren wurde nach DIN V EN V 12 283 bestimmt, wobei die zu prüfenden Blätter gemäß DIN EN 20 187 klimatisiert wurden und die Bestimmung des Pickings nach ISO 3 783 erfolgte.

Der Polydispersitätsindex wurde mit dem Auswerteprogramm des Coulter 230 LS und der LD-Wert in einer 0,1%igen wässrigen Lösung

25 gegen Wasser bestimmt.

Basoplast®400 DS ist ein Polymerleimungsmittel auf Basis eines Polymerisates von Styrol, n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat. Basoplast®2030 LC ist eine stärkestabilisierte Alkyldiketen-

30 dispersion.

Für die Bestimmung der Ink-Jet Bedruckbarkeit wurde ein Ink-Jet Drucker des Typs Desk Jet 895 der Firma Hewlett-Packard mit Standard-Kartuschen benutzt. Man verwendete ein holzfreies Papier mit

35 einem Flächengewicht von 60 g/m<sup>2</sup>, das mit den erfindungsgemäßen Dispersionen bzw. mit den in den Vergleichsbeispielen angegebenen Produkten geleimt war. Um die Ink-Jet Bedruckbarkeit zu ermitteln wurde jeweils ein Druckbild erzeugt, an dem das Spreiten der Tintentropfen beurteilt wurde. Die Linienbreite des Druckbildes ist

40 ein Maß für die Qualität der jeweils als Leimungsmittel verwendeten Produkte.

## Beispiel 1

- 45 Eine Lösung von 13,5 Teilen Stearyldiketen in 54 Teilen Styrol und 2,55 Teilen Hexadecan wurde mit 266 Teilen Wasser und 5,4 Teilen einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfatlösung versetzt

## 14

und 8 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher bei voller Leistung beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil war und eine Teilchengrößenverteilung mit einem Medianwert <100 nm aufwies. Man gab  
5 dann zu dieser Emulsion 0,26 Teile Ascorbinsäure und 1,55 Teile 30%iges Wasserstoffperoxid zu, heizte die Mischung unter Stickstoffspülung auf 70°C auf und rührte das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden bei dieser Temperatur. Die Polymerisation war fast vollständig, was durch den Feststoffgehalt einer Probe gezeigt werden  
10 konnte (nichtflüchtige Anteile bei 110°C = 19,4%). Zur Vervollständigung der Polymerisation erhöhte man die Temperatur des Ansatzes auf 85°C und rührte eine halbe Stunde nach. Dabei erhöhte sich der Feststoffanteil auf 20,1 %. Durch Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man dann 0,3 Teile Feststoff ab und erhielt so  
15 eine stabile Polymerdispersion mit einem Teilchendurchmesser von <100 nm. Die Polymermatrix dieser Dispersion hatte eine Molmasse von ca. 1 Million D (bestimmt mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie).

## 20 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man in Abwesenheit von Hexadecan arbeitete. Man erhielt ebenfalls eine stabile Dispersion. Der mittlere Teilchendurchmesser der  
25 dispergierten Teilchen betrug <100 nm.

## Beispiel 3

Eine Lösung von 13,5 Teilen Stearyldiketen in einer Mischung aus  
30 27 Teilen Styrol und 27 Teilen n-Butylacrylat wurde mit 266 Teilen Wasser und 5,4 Teilen einer 15%igen Natriumlaurylsulfatlösung versetzt und 4 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil war. Man gab dann zu dieser Emul-  
35 sion bei 30°C 0,26 Teile Ascorbinsäure und 1,55 Teile 30%iges Wasserstoffperoxid und heizte das Reaktionsgemisch unter Stickstoffspülung auf 70°C auf. Bei dieser Temperatur setzte eine leicht exotherme Reaktion ein, wobei die Innentemperatur auf 73°C anstieg. Man rührte das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden bei dieser  
40 Temperatur, steigerte die Temperatur danach auf 85°C und rührte es noch 1 Stunde bei dieser Temperatur. Die Polymerisation war nach dieser Zeit fast vollständig (nichtflüchtige Anteile bei 110°C = 19,2%).

## 15

Durch Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man dann 0,1 Teile Feststoff ab und erhielt so eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von <100 nm.

## 5 Beispiel 4

Eine Lösung von 13,5 Teilen Stearyldiketen in 54 Teilen Styrol wurde mit 266 Teilen Wasser und 1,6 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung von Natriumdiisooctylsulfosuccinat versetzt und 4 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil war. Man gab dann zu dieser Emulsion bei 30°C 0,26 Teile Ascorbinsäure und 1,55 Teile 30%iges Wasserstoffperoxid zu und heizte sie unter Stickstoffspülung auf 70°C auf. Bei dieser Temperatur setzte eine leicht exotherme Reaktion ein, wobei die Innentemperatur auf 73°C anstieg. Man rührte das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden bei dieser Temperatur, steigerte die Temperatur dann auf 85°C und rührte die Mischung anschließend noch 1 Stunde bei dieser Temperatur. Die Polymerisation war nach dieser Zeit fast vollständig (nichtflüchtige Anteile bei 110°C = 19,2%). Durch Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man < 0,1 Teile Feststoff ab und erhielt so eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 64 nm.

## 25 Beispiel 5

Eine Lösung von 27 Teilen Stearyldiketen in 40,5 Teilen Styrol wurde mit 266 Teilen Wasser und 5,4 Teilen einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfat-Lösung versetzt und 4 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil war. Man gab dann zu dieser Emulsion bei 40°C 0,7 Teile Lauroylperoxid, heizte die Mischung unter Stickstoffspülung auf 70°C auf und bestimmte nach 2 Stunden den Feststoffgehalt der Dispersion. Er betrug 15,1 %. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 3 Stunden war der Feststoffgehalt auf 17,7% angestiegen. Durch Zugabe von weiteren 0,35 Teilen Lauroylperoxid und Erhöhung der Temperatur auf 85°C erhielt man nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde bei 85°C eine Dispersion mit einem Feststoffanteil von 17,9%. Durch Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man 4,4 Teile Feststoff ab und erhielt so eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 100 nm. Die Teilchengrößenverteilung der Polymerdispersion war trimodal mit 2 weiteren sehr kleinen Maxima bei 300 und 500 nm.



## Beispiel 6

Eine Lösung von 13,5 Teilen Stearyldiketen in 13,5 Teilen Styrol, 13,5 Teilen n-Butylacrylat, 13,5 Teilen tert.-Butylacrylat und 5 13,5 Teilen Acrylnitril wurde mit 269,8 Teilen Wasser und 1,6 Teilen einer 50% igen wässrigen Natriumdiisooctylsulfosuccinat-Lösung versetzt und 4 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil war und eine Teilchengrößen- 10 verteilung mit einem Medianwert <100 nm aufwies. Man gab dann zu dieser Emulsion 0,26 Teile Ascorbinsäure und 1,55 Teile 30%iges Wasserstoffperoxid und heizte sie unter Stickstoffspülung auf 70°C auf und hielt diese Temperatur 2 h bei. Anschließend wurde die Temperatur auf 85°C gebracht und dort 1 h gehalten. Die Polymeri- 15 sation war fast vollständig, was durch den Feststoffgehalt einer Probe gezeigt werden konnte (nichflüchtige Anteile bei 120°C/30 Min. = 17,9%). Zur Vervollständigung der Polymerisation wurden zu 170 Teilen der obigen Dispersion 0,065 Teile Ascorbinsäure und 0,4 Teile 30%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben und die Dispersion eine weitere 20 Stunde bei 85°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Dabei erhöhte sich der Feststoffanteil auf 19,0 %. Durch Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man dann 0,1 Teile Feststoff ab und erhielt so eine Dispersion mit einem Teilchendurchmesser von <100 nm, der durch Fraunhofer-Beugung mit einem Coulter Gerät vom Typ LS 230 25 mit einem small volume module bestimmt wurde.

## Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man 30 in Abwesenheit von Stearyldiketen arbeitete. Man erhielt eine Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 200 nm.

## Anwendungstechnische Beispiele

## 35 Beispiele 7 bis 18

Die nach den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel hergestellten Mini-Dispersionen wurden jeweils als Oberflächenleimungsmittel getestet. Man stellte zunächst eine 10%ige Lösung einer Kartoffelstärke in Wasser her. Diese Stärkelösung wurde dann jeweils 40 mit 2g/l bzw. 4g/l, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, einer gemäß den Beispielen 1 bis 6 und dem Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Polymerdispersion versetzt und gemischt. Die so hergestellten Dispersionen wurden jeweils mittels einer Leim- 45 presse auf ein ungeleimtes, holzfreies Papier, das ein Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> hatte, aufgetragen. Die vom Papier aufgenommene Leimungsmittel-Dispersion betrug ca. 60 - 62% des Blattge-

17

wichts. Anschließend wurden die so behandelten Papiere getrocknet, 24h bei 50% Luftfeuchte klimatisiert und dann bezüglich der Leimung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

5 Vergleichsbeispiele 2 bis 4

Die in Tabelle 1 angegebenen Produkte wurden nach der zu den Beispielen 7 bis 18 gegebenen Vorschrift auf Leimungswirkung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1 - Leimungswirkung der Dispersionen

Ver- gleichs- Beispiel	Leimungsmittel	Menge Polymer [g/l]	Cobb 60 (g/m <sup>2</sup> )	Tinten- schwimmtest (Sekunden)	HST (Sekunden)
2	Stärke	-	125	0	0
3	Stärke/Basoplast 400DS	2	42	8	56
4	Stärke/Basoplast 400DS	4	28	32	265
5	Polymer erhalten gemäß Vergleichs-Beispiel 1	2	108	0	
6	Polymer erhalten gemäß Vergleichs-Beispiel 1	4	100	0	
Beispiel					
7	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 1	2	29		87
8	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 1	4	23		299
9	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 2	2	27		112
10	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 2	4	23		302
11	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 3	2	23	16	
12	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 3	4	22	36	
13	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 4	2	29	4	
14	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 4	4	22	35	
15	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 5	2	24	22	
16	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 5	4	21	40	
17	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 6	2	29	35	
18	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 6	4	27	50	

Basoplast®400 DS ist ein Polymerleimungsmittel auf Basis eines Polymerisates von Styrol, n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat.

Beispiele 19 bis 22

Zu einer 0,8%igen Slurry eines Gemisches aus Birken- und Kiefer-  
 5 sulfat in Wasser dosierte man 20% gemahlenes Calciumcarbonat,  
 bezogen auf Faserstoff. Anschließend wurden jeweils 0,5% einer  
 kationischen Maisstärke, die in Tabelle 2 angegebenen Leimungs-  
 mittel in den angegebenen Konzentrationen und 0,025 % eines Re-  
 10 tentionsmittels (anionisches Polyacrylamid) zugegeben. Aus den  
 jeweils erhaltenen Papierstoffen wurden in einem Rapid-Köthen-  
 Blattbildner Laborblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup>  
 hergestellt, getrocknet, 24h bei 50% Luftfeuchte klimatisiert und  
 dann bezüglich der Leimung untersucht. Die Ergebnisse sind in Ta-  
 15 belle 2 angegeben.

Tabelle 2

	Vergl.- Beispiel	Leimungsmittel	Menge an Leimungsmittel [%]	Cobb 60 (g/m <sup>2</sup> )	HST (Sekun- den)
20	7	Stärke/Baso- plast2030LC	0,06	25	235
	8	Stärke/Baso- plast2030LC	0,1	22	415
	Beispiel				
25	19	Stärke/Polymer gemäß Beispiel 1	0,06	26	201
	20	Stärke/Polymer gemäß Beispiel 1	0,1	23	378
	21	Stärke/Polymer gemäß Beispiel 2	0,06	25	218
30	22	Stärke/Polymer gemäß Beispiel 2	0,1	22	409

Basoplast® 2030 LC ist ein Masseleimungsmittel auf Basis von  
 Stearydiketen

35 Anwendungstechnische Prüfung auf Tonerhaftung:

Die nach den Beispielen 1 bis 6 hergestellten Dispersionen wurden  
 jeweils als Mittel zur Verbesserung der Tonerhaftung getestet.  
 40 Man stellte zunächst eine 12%ige Lösung einer Kartoffelstärke in  
 Wasser her. Diese Stärkelösung wurde dann mit 4g/l, jeweils  
 bezogen auf den Feststoffgehalt, einer gemäß den Beispielen 1 bis  
 6 hergestellten Polymerdispersion versetzt und gemischt. Die so  
 hergestellten Präparationen (Dispersionen) wurden jeweils mittels  
 45 einer Leimpresse auf ein schwach geleimtes, holzfreies Papier,  
 das ein Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> und einen Cobb60 von 31g/m<sup>2</sup>  
 hatte, aufgetragen. Die vom Papier aufgenommene Menge an Lei-

## 20

mungsmittel-Dispersion betrug ca. 50-55% des Blattgewichts. Anschließend wurden die so behandelten Papiere getrocknet, 24h bei 50% Luftfeuchte klimatisiert und dann bezüglich der Tonerhaftung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

5

Außerdem wurde als Vergleichsbeispiel 9 eine 12%ige wässrige Lösung einer Kartoffelstärke und als Vergleichsbeispiel 10 eine Präparation aus einer 12%igen wässrigen Lösung von Kartoffelstärke mit einem Gehalt von 4 g/l, bezogen auf Polymer, an Basoplast®

10 400DS getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 - Tonerhaftung der Dispersionen

15	Vergl.- Beispiel	Leimungsmittel	Menge Polymer [g/l]	Toner- haftung [%]
	9	Stärke	-	56
	10	Stärke/Basoplast 400DS	4	65
20	Beispiel			
	23	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 1	4	67
	24	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 2	4	72
	25	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 3	4	85
	26	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 4	4	75
	27	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 5	4	82
	28	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 6	4	88
25				

Beispiel 29

#### Herstellung einer Miniemulsion

30

5511 g Wasser, 113,6 g einer 15% igen wässrigen Natriumlaurylsulfat-Lösung sowie eine Lösung von 355 g pelletiertem Alkylketendimer (Mischung aus 50 % Palmitylketendimer und 50 % Stearylketendimer), 354,6 g tert.-Butylacrylat, 354,6 g n-Butylacrylat und

35

710,4 g Styrol wurden 2 mal bei 300 bar mit einem APV-Gaulin Hochdruck-Homogenisator bei Raumtemperatur emulgiert. Diese Emulsion wurde 24 h bei RT gelagert und dann für die Polymerisation verwendet. Die Tropfengröße der Miniemulsion lag bei 146 nm (mittlerer Durchmesser) gemessen mit einem Coulter N4 Plus Gerät.

40

Der Polydispersitäts-Index lag bei 0,2. Der LD-Wert wurde zu 86,6 % bestimmt.

#### Herstellung der Dispersion

45

In einem mit 200 U/min gerührten 2 l Reaktor wurden 418 g Wasser, 70,3 g einer oxidierten Kartoffelstärke der Fa. Südstärke und 1,4 g Calciumacetat-Hydrat auf 85°C erhitzt. Anschließend gab man

## 21

3,5 g einer Amylase (Termamyl 120 L der Fa. Novo Nordisk) zu und rührte die Mischung 18 Minuten bei 85°C. Nach dieser Zeit wurde der Abbau der Stärke durch Zugabe von 18 g Eisessig, 3,5 g Eisen-II-heptahydrat und 2,8 g einer Mischung aus 23,3 g Wasser und 11,7 g 30 % igem Wasserstoffperoxyd (Initiator 1) gestoppt. Danach dosierte man kontinuierlich innerhalb von 120 Minuten 1216 g der oben beschriebenen Miniemulsion aus Beispiel 29 bei 85°C zu. Gleichzeitig begann man mit dem kontinuierlichen Zulauf von 32,2 g Initiator 1, den man innerhalb eines Zeitraums von 150 Minuten 10 zufügte. Nach beendetem Zulauf des Initiators wurde das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten bei 85°C gerührt, anschließend auf 50°C abgekühlt, mit 3,5 g einer 10%igen wässrigen t-Butylhydroperoxid-Lösung versetzt. und 60 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und abgefüllt.

15

Man erhielt so 1769,5 g einer Dispersion mit einer Teilchengröße von 73 nm (Medianwert einer Coulter 230 LS Messung) und einem Feststoffgehalt von 18%. Der Gehalt an restlichen Monomeren war: Styrol <10 ppm, tert.-Butylacrylat < 10 ppm und n-Butylacrylat 20 <60 ppm.

## Beispiel 30

## Herstellung der Miniemulsion

25

2587,3 g Wasser, 53,3 g einer 15% igen wässrigen Natriumlaurylsulfat-Lösung sowie eine Lösung von 166,7 g pelletiertem Alkylketendimer (Mischung aus 50 % Palmityldiketen und 50 % Stearyldiketen) in 666,6 g Styrol wurden 2 mal bei 300 bar mit einem APV-30 Gaulin Hochdruck-Homogenisator emulgiert. Diese Emulsion wurde anschließend für die Polymerisation verwendet.

Die Tropfengröße der Miniemulsion lag bei 170 nm (mittlerer Durchmesser). Der Polydispersitäts Index lag bei 0,14, der LD-35 Wert wurde zu 45,6 % bestimmt.

## Herstellung der Dispersion

In einem mit 200 U/min gerührten 2 l Reaktor wurden 282,7 g Wasser, 50,21 g einer oxidierten Weizenstärke der Fa. Südstärke und 1,0 g Calciumacetat-Hydrat auf 85°C erhitzt, anschließend gab man 2,5 g einer Amylase (Termamyl 120 L der Fa. Novo Nordisk) zu und rührte die Mischung 18 Minuten bei 85°C. Nach dieser Zeit wurde der Abbau der Stärke durch Zugabe von 10 g Eisessig, 2,5 g Eisen-II-heptahydrat und 2,0 g einer Mischung aus 16,65 g Wasser und 8,33 g 30 % igem Wasserstoffperoxyd (Initiator 1) gestoppt. Unmittelbar danach dosierte man innerhalb von 120 Minuten konti-

## 22

nuierlich 868,5 g der oben beschriebenen Miniemulsion aus Beispiel 30 bei 85°C. Gleichzeitig mit dem Beginn des Zulaufs der Miniemulsion fügte man kontinuierlich 23 g Initiator 1 innerhalb von 150 Minuten zu. Ebenfalls gleichzeitig damit begann man mit dem Zulauf einer Mischung aus 22,5 g Wasser und 2,5 g Ascorbinsäure (Initiator 2), den man über 150 Minuten verteilte. Nach beendetem Zulauf der Initiatoren rührte man das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei 85°C, kühlte es dann auf 50°C ab, gab 10 g t-Butylhydroperoxid zu und rührte es dann 60 Minuten bei 50°C. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und abgefüllt.

Man erhielt so 1282,2 g einer Dispersion mit einer Teilchengröße von 126 nm und einem Feststoffgehalt von 18,4 %. Der Gehalt an restlichem Styrol war < 400 ppm.

## Vergleichsbeispiel 11

Beispiel 30 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass die Miniemulsion kein Alkylketendimer enthielt. Man erhielt ebenfalls eine stabile Dispersion mit einer Teilchengröße der dispergierten Teilchen von 152 nm und einem Feststoffgehalt von 19,5%. Der Gehalt an restlichem Styrol war <500 ppm.

## 25 Anwendungstechnische Beispiele

Die nach den Beispielen 29 und 30 hergestellten Mini-Dispersionen wurden jeweils als Oberflächenleimungsmittel und als Masseleimungsmittel getestet und mit handelsüblichen Produkten (Basoplast 400 DS und 2030 LC) verglichen. Außerdem wurde die Ink-Jet-Bedruckbarkeit von Papieren geprüft, die mit den erfindungsgemäßen Mini-Dispersionen und mit genannten handelsüblichen Leimungsmitteln geleimt worden waren.

## 35 Vergleichsbeispiel 12

Man stellte zunächst eine 6%ige Lösung einer Kartoffelstärke in Wasser her und trug diese Lösung mit Hilfe einer Leimpresse auf holzfreie Papiere eines Flächengewichts von 60 g/m<sup>2</sup> und 80 g/m<sup>2</sup> so auf, dass ca. 60 bis 62% des Blattgewichtes an Stärkelösung aufgenommen wurde. Die mit dieser Lösung erzielbare Leimungswirkung ist in Tabelle 1 angegeben.

## 23

## Vergleichsbeispiele 13 - 25

Die Stärkelösung gemäß Vergleichsbeispiel 12 wurde dann jeweils mit den in Tabelle 4 und 5 angegebenen Mengen der handelsüblichen 5 Leimungsmittel Basoplast® 400 DS und Basoplast® 2030 LC, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, versetzt. Man bestimmte dann jeweils die Leimungswirkung der so erhaltenen Mischungen, indem man sie mittels einer Leimpresse auf zwei verschiedene holzfreie Papiere mit Flächengewichten von 60 und 80 g/m<sup>2</sup> auftrug. Die vom Pa-  
10 pier aufgenommene Leimungsmittel-Dispersion betrug ca. 60 - 62% des Blattgewichts. Anschließend wurden die so behandelten Papiere 24h bei 50% Luftfeuchte klimatisiert und dann bezüglich der Leimung untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

15

## Beispiele 31 bis 38

Die Stärkelösung gemäß Vergleichsbeispiel 12 wurde mit den in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Mengen, jeweils bezogen auf den  
20 Feststoffgehalt, der nach den Beispielen 29 und 30 sowie nach dem Vergleichsbeispiel 11 hergestellten Polymerdispersionen versetzt und gemischt. Die so hergestellten Dispersionen wurden jeweils mittels einer Leimpresse auf zwei verschiedene holzfreie Papiere mit Flächengewichten von 60 und 80 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die vom Pa-  
25 pier aufgenommene Leimungsmittel-Dispersion betrug ca. 60 - 62% des Blattgewichts. Anschließend wurden die so behandelten Papiere 24h bei 50% Luftfeuchte klimatisiert und dann bezüglich der Leimung untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

30

35

40

45



## 24

Tabelle 4 - Leimungswirkung der Dispersionen auf einem holzfreien Papier mit einem Flächengewicht von 60 g/m<sup>2</sup>

	Leimungsmittel	Ver- gleichs- bei- spiele	Menge Stär- ke/Polymer [g/l]	Cobb 60 (g/m <sup>2</sup> )	Tinten- schwimmtest (Sekunden)
5	Stärke	12	60	66	0
	Stärke/Basoplast	13	3	34	1
10	400DS				
	Stärke/Basoplast	14	6	32	1
	400DS				
	Stärke/Basoplast,	15	1,5	27	2
15	2030 LC				
	Stärke/Basoplast	16	3	25	10
	2030 LC				
	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Vergleichs- beispiel 11	17	3	80	0
20	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Vergleichs- beispiel 11	18	6	78	0
25	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Beispiel 29	Bei- spiele 31	3	37	2
30	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Beispiel 29	32	6	27	4
	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Beispiel 30	33	3	29	3
	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Beispiel 30	34	6	25	6

35

40

45

## 25

Tabelle 5 - Leimungswirkung der Dispersionen auf einem holz-freien Papier mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup>

	Leimungsmittel	Vergleichs- beispiel	Menge Stärke/ Po- lymer [g/l]	Cobb 60 (g/m <sup>2</sup> )
5	Stärke	19	60	29
10	Stärke/Basoplast 400DS	20	3	22
	Stärke/Basoplast 400DS	21	6	22
	Stärke/Basoplast	22	1,5	27
15	2030 LC	23	3	22
	Stärke/Basoplast 2030 LC	24	3	80
20	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Vergleichs- beispiel 11	25	6	76
25	Beispiele			
	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Beispiel 29	35	3	22
	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Beispiel 29	36	6	25
30	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Beispiel 30	37	3	22
	Stärke/Polymer erhal- ten gemäß Beispiel 30	38	6	22

35 Beispiele 39 bis 42 und Vergleichsbeispiele 26 bis 29

Zu einer 0,8%igen Slurry eines Gemisches aus Birken- und Kiefer-sulfatzellstoff in Wasser dosierte man 20% gemahlenes Calcium-carbonat, bezogen auf Faserstoff. Anschließend wurden jeweils  
 40 0,5% einer kationischen Maisstärke, die in Tabelle 4 angegebenen Leimungsmittel in den angegebenen Konzentrationen und 0,025 % eines Retentionsmittels (anionisches Polyacrylamid) zugegeben. Aus den jeweils erhaltenen Papierstoffen wurden in einem Rapid-Köthen-Blattbildner Laborblätter mit einem Flächengewicht von 80  
 45 g/m<sup>2</sup> hergestellt, getrocknet, 24h bei 50% Luftfeuchte klimatisiert

26

und dann bezüglich der Leimung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6 - Masseleimung mit den Dispersionen auf einem gebleichten Zellstoff

Beispiele	Leimungsmittel	Menge an Leimungs- mittel [%]	Cobb 60 (g/m <sup>2</sup> )
39	Stärke/Polymer ge- mäß Beispiel 29	0,06	26
40	Stärke/Polymer gemäß Beispiel 29	0,1	23
41	Stärke/Polymer ge- mäß Beispiel 30	0,06	25
42	Stärke/Polymer ge- mäß Beispiel 30	0,1	22
Vergleichsbeispiele			
26	Stärke/Polymer ge- mäß Vergleichs- beispiel 11	0,06	100
27	Stärke/Polymer ge- mäß Vergleichs- beispiel 11	0,1	100
28	Stärke/Baso- plast2030LC	0,06	25
29	Stärke/Baso- plast2030LC	0,1	22

30

Prüfung auf Ink-Jet Bedruckbarkeit

Die nach den Beispielen und den Vergleichsbeispielen hergestellten Dispersionen wurden jeweils als Mittel zur Verbesserung der Ink-Jet Bedruckbarkeit getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

40

45

Tabelle 7 - Ink-Jet Prüfungen

5	Ver- gleichs- beispiele	Leimungs- mittel	Menge Po- lymer [g/l]	Linien- breite Schwarz [µm]	Linien- breite Magenta [µm]	Linien- breite Cyan [µm]
10	30	Stärke	60	580	382	234
	31	Stärke/Ba- soplast 400 DS	6	564	376	224
	32	Stärke/Ba- soplast 2030 LC	3	554	357	179
15	33	Stärke/Po- lymer er- halten ge- mäß Vergleichs- beispiel 11	6	579	385	237
20	Beispiele					
25	43	Stärke/Po- lymer er- halten ge- mäß Bei- spiel 29	6	556	355	185
	44	Stärke/Po- lymer er- halten ge- mäß Bei- spiel 30	6	565	362	204
30						

35

40

45

## Patentansprüche

1. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen, da-  
5 durch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Minie-  
mulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch  
ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketenen.
2. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach  
10 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind  
durch Emulgieren einer organischen Phase, die
  - mindestens ein Alkyldiketen und
  - mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes  
15 Monomer
- gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels  
in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierver-  
fahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchen-  
20 gröÙe der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm,  
wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Ra-  
dikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein  
Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und  
Polymerisieren der Monomeren der Miniemulsion.
- 25 3. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach  
Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die  
organische Phase durch Einwirkung von Ultraschall oder mit  
Hilfe von Hochdruckhomogenisatoren in der wässrigen Phase  
30 emulgiert.
4. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach  
einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die  
organische Phase zusätzlich eine nichtpolymerisierbare hydro-  
35 phobe Verbindung enthält.
5. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach  
einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die  
organische Phase zusätzlich ein wasserunlösliches Monomer,  
40 das ausgewählt ist aus Vinylestern von C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren,  
Vinylethern von C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen und C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylacrylaten,  
enthält.

## 29

6. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder einer Dispersion besteht, die
- 5
- mindestens ein C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketen,
  - mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril, und
  - mindestens einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane, Vinylester von C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, Vinylether von C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen, C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylacrylaten und/oder Mischungen der genannten Verbindungen
- 10
- 15
- enthält.
- 20
7. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung besteht, die
- 25
- Stearyldiketen, Palmityldiketen und/oder Behenyldiketen,
  - Styrol, n-Butylacrylat, sec.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylacetat und
  - Hexadecan, Olivenöl, Polystyrol mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Siloxane mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Behenylalkohol, Vinylester von C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, Vinylether von C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylacrylaten
- 30
- 35
- enthält.
8. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung besteht, die
- 40
- Stearyldiketen und/oder Palmityldiketen und
  - Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril
- 45

enthält.

9. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase zusätzlich hydrophile Monomere in einer solchen Menge enthält, dass die entstehenden Copolymerisate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine Löslichkeit von höchstens 100 g/l, vorzugsweise von höchstens 50 g/l haben.
10. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als hydrophile Monomere mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Vinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und/oder Maleinsäureanhydrid einsetzt.
11. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart von mindestens einem wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharid.
12. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Mischen der Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung die mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polysaccharid enthält, und Polymerisieren der Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart des wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids.
13. Verfahren zur Herstellung von Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketen durchführt.
14. Verfahren zur Herstellung von Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man eine organische Phase, die
- mindestens ein Alkyldiketen und
  - mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

- gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgiervorgänge unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emulgiert, wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und die Monomeren der Miniemulsion anschließend polymerisiert.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase zusätzlich mindestens eine nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung enthält.
- 15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase zusätzlich ein wasserunlösliches Monomer, das ausgewählt ist aus Vinylestern von C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, Vinylethern von C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen und C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylacrylaten, enthält.
- 20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder einer Dispersion besteht, die
- 25 - mindestens ein C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketen und  
- mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril
- 30 enthält.
- 35 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung besteht, die
- 40 - Stearyldiketen und/oder Palmityldiketen und  
- Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril
- enthält.
- 45 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase als nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol



## 32

mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen  $M_w$  <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen enthält.

- 5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase eine oberflächenaktive anionische Verbindung enthält.
- 10 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase als oberflächenaktive Mittel Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylsulfat, Natriumhexadecylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat und/oder mindestens ein Additionsprodukt von 15 bis 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines  $C_{12}$ - bis  $C_{22}$ -Alkohols enthält.
- 15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase zusätzlich hydrophile Monomere in einer solchen Menge enthält, dass die entstehenden Copolymerisate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine Löslichkeit von höchstens 100 g/l, vorzugsweise von höchstens 50 g/l haben.
- 20 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man als hydrophile Monomere mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Vinyl-ether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und/oder
- 25 30 Maleinsäureanhydrid einsetzt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren
- 35 Polysaccharids durchgeführt wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man die Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung mischt, die eine wässrige Stärke enthält und die Mischung in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert.
- 40 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung mischt, die eine abgebaute Stärke gelöst enthält.
- 45

## 33

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß man die Miniemulsion kontinuierlich oder absatzweise mit der wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Polysaccharids mischt und polymerisiert.

5

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliches Polysaccharid eine abgebaute Stärke einsetzt.

10 29. Verwendung der Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 9 als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien.

15

20

25

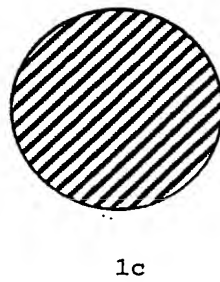
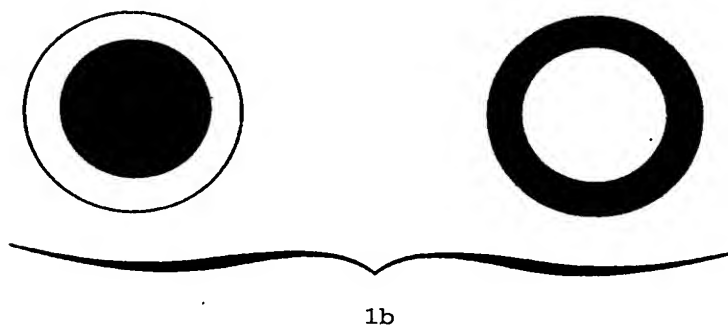
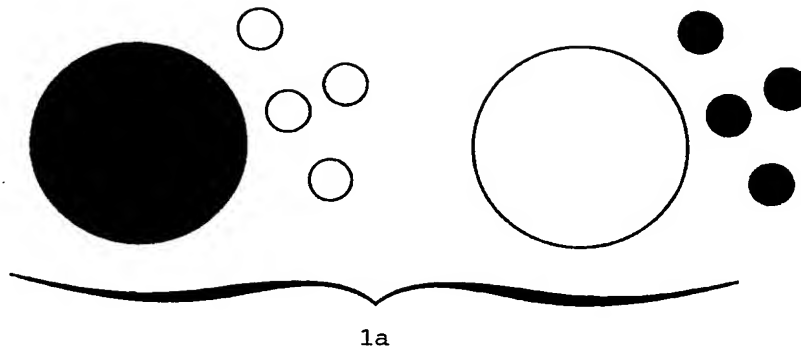
30

35

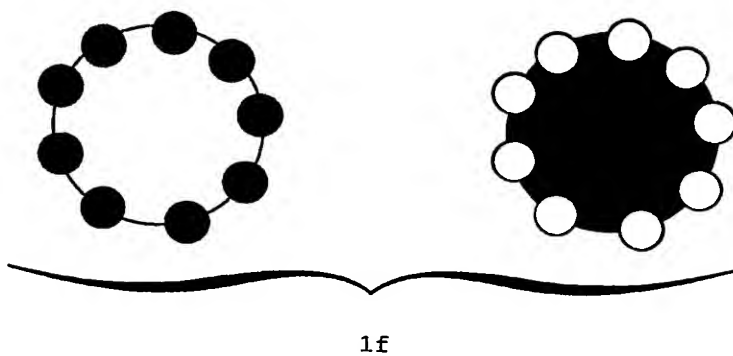
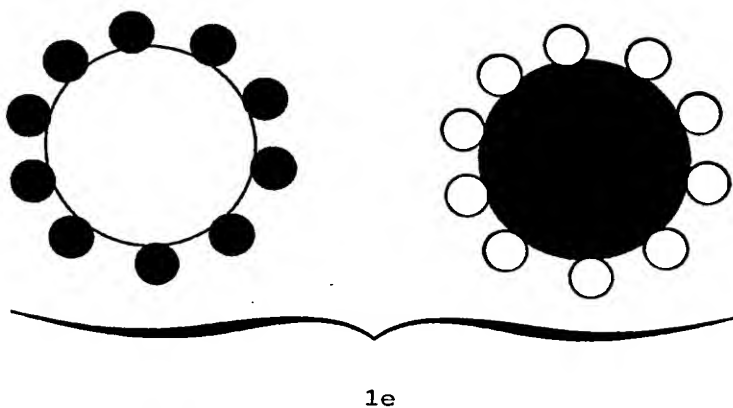
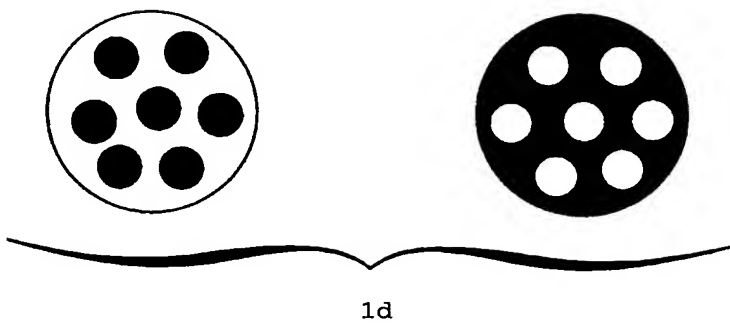
40

45

1/3

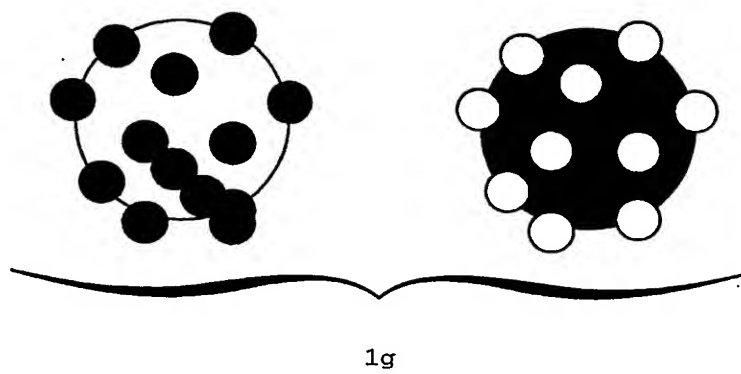


2/3



BEST AVAILABLE COPY

3/3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/11145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F2/44 C08F2/22 D21H17/17 D06M13/13 C14C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199220 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1992-162794 XP002268203 & JP 04 100994 A (KINDAI KAGAKU KOGYO KK), 2 April 1992 (1992-04-02) abstract	1,6,13, 17,29
A	WO 94 05855 A (BASF AG ;CLERCQ ARNOLD DE (DE); Ettl ROLAND (DE); GONCALVES CARLOS) 17 March 1994 (1994-03-17) cited in the application the whole document  -/-	1,13,29

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

27 January 2004

Date of mailing of the international search report

04/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2046, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/11145

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 31650 A (BASF AG ;ETTL ROLAND (DE); LORENCAK PRIMOZ (DE); REUTHER WOLFGANG) 10 October 1996 (1996-10-10) cited in the application the whole document	1,13,29
A	EP 1 245 587 A (ROHM & HAAS) 2 October 2002 (2002-10-02). page 2 -page 11, line 26; claim-9; examples 8,9	1,2,13, 14
A	WO 01 36491 A (MACHEREY HERIBERT J ;GORZYNSKI MAREK (DE); BIERMANN CHRISTIAN (DE)) 25 May 2001 (2001-05-25) page 7, line 29 - line 31; claims 1-17	1,13,29

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 03/11145

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4100994	A	02-04-1992	NONE	
WO 9405855	A	17-03-1994	DE 4229142 A1 AU 4951693 A DE 59303206 D1 WO 9405855 A1 EP 0658228 A1 ES 2089839 T3 FI 933829 A NO 933099 A US 5498648 A	03-03-1994 29-03-1994 14-08-1996 17-03-1994 21-06-1995 01-10-1996 02-03-1994 02-03-1994 12-03-1996
WO 9631650	A	10-10-1996	DE 19512399 A1 AT 180526 T DE 59602009 D1 DK 819193 T3 WO 9631650 A1 EP 0819193 A1 ES 2133193 T3 JP 11502575 T	10-10-1996 15-06-1999 01-07-1999 08-11-1999 10-10-1996 21-01-1998 01-09-1999 02-03-1999
EP 1245587	A	02-10-2002	US 2003059599 A1 AU 2918802 A BR 0201024 A EP 1245587 A1 JP 2003027009 A CN 1407044 A	27-03-2003 03-10-2002 14-01-2003 02-10-2002 29-01-2003 02-04-2003
WO 0136491	A	25-05-2001	AU 1747701 A BR 0014898 A CA 2390583 A1 CN 1382160 T CZ 20021658 A3 EP 1242466 A1 EP 1316565 A2 JP 2003515006 T NO 20022405 A NZ 518108 A NZ 522550 A WO 0136491 A1 US 2003024667 A1 US 2002096281 A1 ZA 200202152 A	30-05-2001 18-06-2002 25-05-2001 27-11-2002 14-08-2002 25-09-2002 04-06-2003 22-04-2003 21-05-2002 30-05-2003 30-05-2003 25-05-2001 06-02-2003 25-07-2002 17-03-2003



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/11145

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F2/44 C08F2/22 D21H17/17 D06M13/13 C14C9/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte(r) Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F D21H		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199220 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1992-162794 XP002268203 &amp; JP 04 100994 A (KINDAI KAGAKU KOGYO KK), 2. April 1992 (1992-04-02) Zusammenfassung</p>	1,6,13, 17,29
A	<p>WO 94 05855 A (BASF AG ; CLERCQ ARNOLD DE; (DE); ETTL ROLAND (DE); GONCALVES CARLOS) 17. März 1994 (1994-03-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p>	1,13,29
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetüht)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 27. Januar 2004		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts 04/02/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Nestby, K

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/11145

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 31650 A (BASF AG ;ETTL ROLAND (DE); LORENCAK PRIMOZ (DE); REUTHER WOLFGANG) 10. Oktober 1996 (1996-10-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,13,29
A	EP 1 245 587 A (ROHM & HAAS) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Seite 2 -Seite 11, Zeile 26; Anspruch 9; Beispiele 8,9	1,2,13, 14
A	WO 01 36491 A (MACHEREY HERIBERT J ;GORZYNSKI MAREK (DE); BIERMANN CHRISTIAN (DE)) 25. Mai 2001 (2001-05-25) Seite 7, Zeile 29 - Zeile 31; Ansprüche 1-17	1,13,29

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11145

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 4100994 A	02-04-1992	KEINE	
WO 9405855 A	17-03-1994	DE 4229142 A1	03-03-1994
		AU 4951693 A	29-03-1994
		DE 59303206 D1	14-08-1996
		WO 9405855 A1	17-03-1994
		EP 0658228 A1	21-06-1995
		ES 2089839 T3	01-10-1996
		FI 933829 A	02-03-1994
		NO 933099 A	02-03-1994
		US 5498648 A	12-03-1996
WO 9631650 A	10-10-1996	DE 19512399 A1	10-10-1996
		AT 180526 T	15-06-1999
		DE 59602009 D1	01-07-1999
		DK 819193 T3	08-11-1999
		WO 9631650 A1	10-10-1996
		EP 0819193 A1	21-01-1998
		ES 2133193 T3	01-09-1999
		JP 11502575 T	02-03-1999
EP 1245587 A	02-10-2002	US 2003059599 A1	27-03-2003
		AU 2918802 A	03-10-2002
		BR 0201024 A	14-01-2003
		EP 1245587 A1	02-10-2002
		JP 2003027009 A	29-01-2003
		CN 1407044 A	02-04-2003
WO 0136491 A	25-05-2001	AU 1747701 A	30-05-2001
		BR 0014898 A	18-06-2002
		CA 2390583 A1	25-05-2001
		CN 1382160 T	27-11-2002
		CZ 20021658 A3	14-08-2002
		EP 1242466 A1	25-09-2002
		EP 1316565 A2	04-06-2003
		JP 2003515006 T	22-04-2003
		NO 20022405 A	21-05-2002
		NZ 518108 A	30-05-2003
		NZ 522550 A	30-05-2003
		WO 0136491 A1	25-05-2001
		US 2003024667 A1	06-02-2003
		US 2002096281 A1	25-07-2002
		ZA 200202152 A	17-03-2003